

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/012496 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **A01G** SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002379 (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) Date de dépôt international : 28 juillet 2003 (28.07.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
PCT/FR02/02715 29 juillet 2002 (29.07.2002) FR
10/206,792 29 juillet 2002 (29.07.2002) US
- (71) Déposant : LABORATOIRES EXPANSCIENCE [FR/FR]; 10, avenue de l'Arche, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PICCIRILLI, Antoine [FR/FR]; 39, avenue des Etats-Unis, F-78000 Versailles (FR). LEGRAND, Jacques [FR/FR]; Les Ferrettes, F-61290 Neuilly sur Eure (FR).
- (74) Mandataires : MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour toutes les désignations
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AVOCADO UNSAPONIFIABLE RICH IN FURAN LIPIDS

(54) Titre : PROCEDE D'OBTENTION D'UN INSAPONIFIABLE D'AVOCAT RICHE EN LIPIDES FURANIKES

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an avocado unsaponifiable rich in furan lipids. The inventive method successively consists in (1) a controlled dewatering of fresh avocados or pre-transformed avocados, (2) extracting dehydrated fruits oil, (3) heat treating the thus extracted oil and in concentrating it in the unsaponifiable fraction thereof, or alternatively, said two operations can be carried out in said order or in reverse. The stage (4) consists in saponifying and extracting the unsaponifiable.

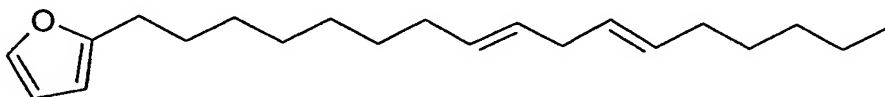
(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques qui comprend les étapes successives (1) de déshydratation contrôlée des avocats frais ou ayant subi des transformations préalables, (2) d'extraction de l'huile de fruits déshydratés, (3) d'un traitement thermique de l'huile extraite et d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable ou alternativement, ces deux opérations pouvant être effectuées successivement dans cet ordre ou dans l'ordre inverse et enfin (4) une étape de saponification et d'extraction de l'insaponifiable.

PROCEDE D'OBTENTION D'UN INSAPONIFIABLE D'AVOCAT RICHE EN
LIPIDES FURANIQUES

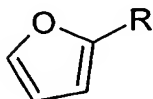
La présente invention concerne un procédé d'obtention
5 d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques.

L'avocat comprend de manière connue des lipides
particuliers de type furanique, dont le principal
composant est un furane linoléique :

10



Ainsi, « Par lipides furaniques d'avocat », on entend
15 selon l'invention les composants répondant à la formule :



dans laquelle R est une chaîne linéaire hydrocarbonée en
20 C₁₁-C₁₉ de préférence C₁₃-C₁₇ saturée ou comprenant une ou
plusieurs insaturations éthyleniques ou acétyléniques.
Ces lipides furaniques d'avocat ont été décrits notamment
dans Farines, M. et al, 1995, *J. of Am. Oil Chem. Soc.*
72, 473.

25

L'insaponifiable est la fraction d'un corps gras qui,
après action prolongée d'une base alcaline, reste
insoluble dans l'eau et peut être extraite par un solvant
organique. Cinq grands groupes de substances sont

présents dans la plupart des insaponifiables d'huiles végétales : hydrocarbures saturés ou insaturés, alcools aliphatiques ou terpéniques, stérols, tocophérols, les pigments caroténoïdes et xanthophiles.

5

Le brevet FR 91 08301 décrit un procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat à partir d'une huile d'avocat enrichie en l'une de ses fractions, dite H, correspondant en fait à ces mêmes lipides furaniques. La préparation
10 d'un tel insaponifiable riche en lipides furaniques, dont la teneur peut varier de 30 à 60 %, est essentiellement conditionnée à un chauffage contrôlé des fruits frais, préalablement tranchés en fines lamelles, à une température comprise entre 80 et 120°C, et pendant une
15 durée préférentiellement choisie entre 24 à 48 heures. Dans ce procédé, le traitement thermique peut être précédé de la déshydratation du fruit, mais de façon préférée, il est réalisé de façon concomitante au séchage du fruit. Ce traitement thermique permet après
20 extraction, d'obtenir une huile d'avocat riche en lipides furaniques. Enfin, à partir de cette huile, l'obtention de la fraction insaponifiable est effectuée selon un procédé classique de saponification, complété d'une étape d'extraction liquide-liquide.

25

Ce procédé présente le premier inconvénient de devoir chauffer à une température relativement élevée, au moins égale à 80°C, pendant des temps assez longs, 1 à 2 jours, des lamelles de fruits riches en lipides aisément
30 oxydables dans ces conditions. En outre, ce type de traitement thermique, entraîne dans les matières végétales alimentaires, des réactions secondaires de

dégradation bien connues de l'homme de métier, telles que les réactions de Maillard, à l'origine du brunissement non voulu des produits, et de l'apparition de flaveurs et d'arômes souvent désagréables.

5

Par ailleurs, ce type de traitement thermique, effectué sous air, sans inertage préalable, peut s'accompagner de modifications chimiques importantes, notamment en présence de substrats thermosensibles tels que les lipides (ex. acides gras insaturés) et leur fraction insaponifiable (ex. vitamine E). Ainsi, les processus thermiques vont favoriser la thermo-oxydation des substrats, les réactions radicalaires responsables de l'apparition de peroxydes, mais aussi de réactions de condensation intra ou intermoléculaires à l'origine de la formation de produits lourds.

De fait, la conjonction de ces processus secondaires non maîtrisés, peut conduire à une altération majeure des caractères organoleptiques des produits traités et à une profonde modification de leurs propriétés physico-chimiques. Enfin, ce type de procédé peut être à l'origine d'une baisse drastique du rendement en produit cible, en l'occurrence, les lipides furaniques, et nuire ainsi à la rentabilité globale du procédé.

Compte tenu de l'intérêt thérapeutique de l'insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques pour son action bénéfique et curative sur le tissu conjonctif, notamment dans les pathologies inflammatoires telles que l'arthrose, les parodontites et la sclérodermie, et de son coût élevé en général, il existe

donc un intérêt fort à préparer avec le meilleur rendement possible, des fractions insaponifiables d'huile d'avocat, riches en lipides furaniques et très appauvris en composés d'oxydation et de condensation.

5

La demanderesse a ainsi mis au point un procédé, permettant d'obtenir avec un rendement élevé, un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques, à savoir d'une teneur variant de 50 à 80%, présentant de
10 faibles teneurs en produits lourds et en peroxydes.

Ce procédé comprend les étapes successives suivantes :

- 15 (1) une étape de déshydratation contrôlée des avocats frais ou ayant subi des transformations préalables, réalisée à une température comprise entre -50°C et 75°C,
- (2) une étape d'extraction de l'huile des fruits déshydratés,
- 20 (3) une étape, alternativement,
 - a. de traitement thermique de l'huile extraite à une température pouvant varier de 80 à 150°C, éventuellement sous atmosphère inerte, puis d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction
25 insaponifiable ou bien,
 - b. d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable, puis d'un traitement thermique à une température pouvant varier de 80 à 150°C, éventuellement sous atmosphère inerte,
30 suivie
- (4) d'une étape de saponification et d'extraction de l'insaponifiable.

Par « avocat ayant subi des transformations préalables » on entend les co-produits issus des procédés d'extraction des huiles d'avocat frais, notamment ceux issus des
5 procédés dits de centrifugation. Ainsi, on peut notamment citer, à titre d' «avocat ayant subi des transformations préalables », i) les laits d'avocat obtenus par pressage des pulpes, ou encore ii) les produits de débourbage des pulpes partiellement déshuilées par centrifugation, sous-
10 produits généralement présents en sortie des passoires centrifuges, ou encore les culots de centrifugeuses produits au cours de la séparation.

D'autres sources d'avocat, que l'on fait entrer dans le terme « avocat ayant subi des transformations
15 préalables » peuvent encore être citées : Ainsi, les tourteaux d'avocat, co-produits lors de la pression à froid des fruits (frais ou séchés) ou de l'extraction liquide-solide de l'huile d'avocat de fruits frais ou séchés, à l'aide d'un solvant organique, peuvent aussi
20 constituer en l'état, une matière première alternative utilisable dans le cadre de la présente invention.

Enfin, bien que pauvres en huile, les noyaux d'avocat peuvent potentiellement constituer une source de lipides et être utilisés dans le cadre de la présente invention.

25

On entend plus généralement par déshydratation, effectuée à l'étape (1) du procédé, l'ensemble des techniques connues de l'homme de métier et qui permettent d'extraire l'eau d'un composé. Parmi ces techniques on peut citer le
30 séchage sous courant d'air chaud ou sous atmosphère contrôlée (ex. azote), à pression atmosphérique ou sous vide, en couche épaisse ou couche mince, mais encore le

séchage par micro-ondes, le séchage par pulvérisation, la lyophilisation et la déshydratation osmotique en solution (osmose directe) ou en phase solide (ex. séchage en sacs osmotiques).

- 5 Dans le cadre du présent procédé, pour des raisons de facilité de mise en œuvre industrielle et pour des raisons de coût, le séchage en séchoirs ventilés, en couche mince et sous courant d'air chaud, à une température comprise entre 70 et 75°C, pendant 8 à 36
10 heures est préféré.

L'étape (2) d'extraction peut être mise en œuvre par tout moyen connu de l'homme de métier, de préférence par une simple pression à froid ou grâce à un solvant à basse
15 température.

Selon la procédé de l'invention, l'étape de traitement thermique mise en œuvre à l'étape (3) a. ou b. peut se faire en présence ou non d'un catalyseur acide.

- 20 On entend par catalyseurs acides au sens large les catalyseurs minéraux et organiques dits homogènes tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique ou paratoluènesulfonique mais aussi, et de préférence, les catalyseurs solides hétérogènes tels que la silice,
25 l'alumine, les silices-alumines, les zircons, les zéolithes, les résines acides. On choisira en particulier les alumines acides de grandes surfaces spécifiques, c'est à dire au moins égales à 200 m²/g.

On préfère pour la mise en œuvre du procédé de
30 l'invention les catalyseurs de type alumines acides.

Avantageusement, on effectue ce traitement thermique sous un courant continu d'azote.

De préférence, la température de traitement thermique est comprise entre 80 et 130°C.

5

L'étape de concentration de l'étape (3)a. ou (3)b. peut être une cristallisation à froid ou une distillation moléculaire.

La distillation moléculaire peut être réalisée à une
10 température comprise entre 180 et 260°C en maintenant une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mmHg.

Cette étape de distillation moléculaire de l'insaponifiable, est de préférence réalisée en utilisant un dispositif choisi parmi les distillateurs moléculaires
15 de type centrifuge et les dispositifs moléculaires de type à film raclé.

Les distillateurs moléculaires de type centrifuge sont connus de l'homme du métier. Par exemple, la demande EP 493 144 décrit un distillateur moléculaire de ce type.
20 D'une manière générale, le produit à distiller est étalé en couche mince sur la surface chauffée (surface chaude) d'un rotor conique tournant à grande vitesse. L'enceinte de distillation est placée sous vide. Dans ces conditions, il y a évaporation et non pas ébullition,
25 depuis la surface chaude, des constituants de l'insaponifiable, l'avantage étant que l'huile et l'insaponifiable (ces produits étant réputés fragiles) ne sont pas dégradés au cours de l'évaporation.

Les distillateurs moléculaires de type à film raclé, également connus de l'homme du métier, comprennent une
30 chambre de distillation dotée d'un racleur tournant, permettant l'étalement en continu sur la surface

d'évaporation (surface chaude) du produit à distiller. Les vapeurs de produit sont condensées par le biais d'un doigt réfrigéré, placé au centre de la chambre de distillation. Les systèmes périphériques d'alimentation et de vide sont très proches de ceux d'un distillateur centrifuge (pompes d'alimentation, pompes à vide à palette et à diffusion d'huile, etc.). La récupération des résidus et des distillats dans des ballons en verre, se fait par écoulement gravitationnel.

10

L'étape (4) de saponification de l'huile ou de l'extrait huileux peut être mise en œuvre en présence de potasse ou de soude en milieu alcoolique, de préférence éthanolique, suivie d'une ou plusieurs extraction(s). L'extraction par un solvant organique approprié (extraction liquide-liquide) en vue de séparer les savons d'acides gras et les composés insaponifiables, est particulièrement adaptée. Le solvant organique approprié peut être, par exemple choisi dans le groupe des alcanes, des alcanes halogénés, des solvants aromatiques, des éthers tels que le méthyltertiobutyl ether (MTBE) et de l'éther éthylique, ou tout autre solvant approprié non miscible avec la solution hydro-alcoolique.

De préférence on choisira un alcane halogéné, en particulier le 1,2-dichloroéthane.

La solution d'extraction obtenue est de préférence ensuite centrifugée, filtrée puis lavée à l'eau pour éliminer les traces résiduelles d'alcalinité. Enfin, le solvant d'extraction est évaporé soigneusement pour récupérer l'insaponifiable. On peut également bien

entendu prévoir des opérations supplémentaires connues de l'homme du métier, telle qu'une étape de désodorisation.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent
5 l'invention.

A partir d'un même lot d'avocats frais, d'un poids de net de 1000 kg, de la variété Fuerte et d'origine sud-africaine, on constitue 6 sous-lots de 50 kg chacun.

10

Exemple 1 / Procédé de traitement thermique poussé du fruit :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2
15 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est
20 fixée à 85°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est alors filtrée sur büchner, puis stockée sous azote à
25 l'abri de la lumière et de l'humidité.

L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3}
30 mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,2 %.

Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, le distillat obtenu est saponifié pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En
5 fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloro éthane.

10 Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous une vide de 1 mm de
15 mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 126 g de fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette
20 fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 87,2 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 12,3 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,3 %

25

- Teneur en lipides furaniques : 49,2 %
- Teneur en alcools gras : 14,7
- Composés lourds : 22,3 %

30 Exemple 2 / Procédé de traitement thermique poussé de l'huile :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats
5 tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 70°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une
10 petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est alors filtrée sur bûchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

Cette huile est ensuite chauffée à 85°C, pendant
15 48 heures, sous un courant continu d'azote, dans un réacteur en verre équipé d'une agitation mécanique.

L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold
20 KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,4 %.

Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation
25 mécanique et surmonté d'un réfrigérant, 350 g de ce distillat sont saponifiés pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-
30 alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2- dichloro éthane.

Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées .

sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 141 g de fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 23,2 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 11,3 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,2 %

15

- Teneur en lipides furaniques : 57,6 %
- Teneur en alcools gras : 13,7
- Composés lourds : 14,3 %

20

Exemple 3 / Procédé de traitement thermique poussé du distillat :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-réglée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 70°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une

petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est alors filtrée sur bûchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

- 5 L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,9 %.

10

Ce distillat est ensuite chauffé à 85°C, pendant 48 heures, sous un courant continu d'azote, dans un réacteur en verre équipé d'une agitation mécanique.

- 15 Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, l'huile obtenue est saponifiée pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par
- 20 ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloroéthane.

- Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées
- 25 sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 163 g de
- 30 fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette

fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 26,3 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 10,7 mg KOH/g
- 5 - Résidu à l'incinération : 0,3 %
- Teneur en lipides furaniques : 62,2 %
- Teneur en alcools gras : 14,1
- Composés lourds : 13,2 %

10

Conclusions intermédiaires :

Tableau 1 : comparaison des différents procédés
d'obtention de la fraction insaponifiable d'avocat /
15 Influence de la nature du traitement thermique

Exemple	Variante (1)	Gain en Rendement (%) (1)	lipides furaniques (%) (2)	Composés lourds (%)	Indice de peroxyde (meq O ₂ /kg)
1	Chauffage poussé du fruit	-	49,2	22,3	87,2
2	Chauffage poussé de l'huile	+ 12 %	57,6	14,3	23,2
3	Chauffage poussé du distillat	+ 29 %	62,2	13,2	26,3

(1) Gain par rapport à l'exemple 1 choisi comme procédé
de référence

(2) Teneur en lipides furaniques de la fraction

insaponifiable obtenue

- 5 - Le procédé classique de chauffage poussé du fruit (exemple 1) conduit à un produit fortement oxydé ($I_p = 87,2 \text{ meq O}_2/\text{kg}$) et présente une teneur notable en composés lourds (22,3 %), composés issus des processus chimiques de condensation, activés par la température et la durée élevée du processus.
- 10 - Le procédé de chauffage poussé de l'huile, effectué sous atmosphère inerte, permet un gain notable de rendement (+ 12 % par rapport au procédé de référence de chauffage du fruit). Il conduit aussi à un produit moins oxydé (Indice de peroxyde < 30), moins chargé en
15 composés lourds (environ 14 % contre 22 % précédemment) et inversement plus riche en lipides furaniques (57 % contre 49%).
- 20 - Le procédé de chauffage du distillat offre quant à lui un meilleur rendement (+ 29%) et une forte teneur en lipides furaniques dans l'insaponifiable final (62 %). Par conséquent, le rendement global en lipides furaniques est donc fortement accru.

25 Exemple 4 / Procédé de traitement thermique poussé du distillat en présence d'un catalyseur :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un
30 trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur

des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 70°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une
5 petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est alors filtrée sur bûchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

L'huile obtenue est ensuite distillée dans un
10 distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,9 %.

15 Ce distillat est ensuite chauffé à 85°C, pendant 2 heures, en présence de 5% d'alumine acide (catalyseur), sous un courant continu d'azote, et dans un réacteur en verre équipé d'une agitation mécanique.

20 Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, le distillat traité thermiquement est filtré et saponifié pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En fin de réaction, le mélange est
25 refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloroéthane.

30 Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant

et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 126 g de fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette fraction a donné les résultats suivants :

10

- Indice de peroxyde : 23,3 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 11,3 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,2 %

15

- Teneur en lipides furaniques : 71,5 %
- Teneur en alcools gras : 13,9
- Composés lourds : 5,2 %

20

Exemple 5 / Procédé de traitement thermique poussé du distillat en absence de catalyseur :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 70°C, sa durée est quant à elle de 48 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une pression à froid. Cette opération est réalisée sur une petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est

alors filtrée sur büchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

L'huile obtenue est ensuite distillée dans un
5 distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,9 %.

10 Ce distillat est ensuite chauffé à 85°C, pendant 2 heures, sous un courant continu d'azote, et dans un réacteur en verre équipé d'une agitation mécanique.

Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation
15 mécanique et surmonté d'un réfrigérant, le distillat traité thermiquement est saponifié pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La
20 solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloro éthane.

Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées
25 sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant et séchage sous vide. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 17 g de
30 fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 21,2 meq O₂/kg
- 5 - Indice de saponification : 10,1 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,1 %
- Teneur en lipides furaniques : 70,1 %
- Teneur en alcools gras : 14,2 %
- 10 - Composés lourds : 3,2 %

Conclusion :

15 L'ajout d'un catalyseur alumine augmente drastiquement la vitesse de la transformation puisque à après 2 heures de traitement thermique on obtient 126 g d'insaponifiable contre à peine 17 g en absence d'alumine.

20 Contre-exemple / Procédé sans traitement thermique poussé du fruit ou de son huile optionnellement concentrée :

50 kg d'avocats frais, sont coupés en fines lamelles de 2 à 5 mm d'épaisseur, noyau compris, à l'aide d'un trancheur à disque. L'outil de séchage est une étuve
25 thermo-régulée à courant d'air chaud. Les avocats tranchés sont répartis sur une épaisseur de 4 à 5 cm sur des clayettes étagées. La température de séchage est fixée à 65°C, sa durée est quant à elle de 72 heures. Une fois séchés, les fruits sont broyés puis soumis à une
30 pression à froid. Cette opération est réalisée sur une petite presse Komet de laboratoire. L'huile extraite est

alors filtrée sur büchner, puis stockée sous azote à l'abri de la lumière et de l'humidité.

5 L'huile obtenue est ensuite distillée dans un distillateur moléculaire à film râclé, de type Leybold KDL 4, à une température de 230°C et sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. Le rendement en distillat de cette opération est de 9,1 %.

10

Dans un réacteur en verre, équipé d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant, le distillat obtenu est saponifié pendant 4 heures, à reflux, en présence de 175 g de potasse à 50% et 875 g d'éthanol. En
15 fin de réaction, le mélange est refroidi à 30°C, puis dilué par ajout d'eau déminéralisée. La solution hydro-alcoolique (SHA) obtenue est alors extraite à l'ampoule à décanter par le 1,2-dichloroéthane.

20 Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. La fraction insaponifiable dissoute est enfin récupérée après évaporation du solvant sous vide et à basse température. Cette étape est effectuée dans un évaporateur rotatif, à 70°C, sous un
25 vide de 1 mm de mercure, pendant 2 heures. On récupère ainsi 105 g de fraction insaponifiable d'avocat, qui est alors stockée sous azote pour être analysée.

L'analyse physico-chimique et chromatographique de cette
30 fraction a donné les résultats suivants :

- Indice de peroxyde : 5,1 meq O₂/kg
- Indice de saponification : 11,3 mg KOH/g
- Résidu à l'incinération : 0,4 %

- 5
- Teneur en lipides furaniques : 5,2 %
 - Teneur en alcools gras : 13,7
 - Composés lourds : 31,2 %

10 **Conclusion :**

En l'absence d'une étape de chauffage poussé du fruit ou de l'huile qui résulterait de fruits non chauffés, la teneur en lipides furaniques de la fraction
15 insaponifiable d'avocat obtenue est extrêmement faible (largement inférieure à 10%).

20

25

30

Revendications

1. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques, caractérisé en ce qu'il comprend
5 les étapes successives suivantes :

- (1) une étape de déshydratation contrôlée des avocats frais ou ayant subi des transformations préalables, réalisée à une température comprise
10 entre -50°C et 75°C,
- (2) une étape d'extraction de l'huile de fruits déshydratés,
- (3) une étape, alternativement,
 - a. de traitement thermique de l'huile extraite à
15 une température pouvant varier de 80 à 150°C, puis d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable ou bien,
 - b. d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable, puis d'un traitement
20 thermique à une température pouvant varier de 80 à 150°C,
- (4) suivie d'une étape de saponification et d'extraction de l'insaponifiable.

25 2. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique lors de l'étape (3) a. ou (3) b. est effectué en présence d'un catalyseur.

30

3. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 2,

caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur acide de type catalyseurs minéraux ou organiques homogènes choisis dans le groupe des acides chlorhydrique, sulfurique, acétique ou paratoluènesulfonique ou bien un catalyseur solide hétérogène choisi dans le groupe constitué par la silice, l'alumine, les silices-alumines, les zircons, les zéolithes et les résines acides.

10 4. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur est de type alumine acide, de surface spécifique au moins égale à 200 m²/g.

15 5. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la déshydratation de l'étape (1) est choisie parmi le groupe constitué par le séchage sous courant d'air chaud ou sous
20 atmosphère contrôlée, le séchage à pression atmosphérique ou sous vide, en couche épaisse ou couche mince, le séchage par micro-ondes, le séchage par pulvérisation, la lyophilisation et la déshydratation osmotique en solution ou en phase solide.

25

6. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 5, caractérisé en ce que la déshydratation de l'étape (1) consiste en un séchage en séchoirs ventilés, en couche
30 mince et sous courant d'air chaud, à une température comprise entre 70 et 75°C, pendant 8 à 36 heures.

7. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'extraction de l'étape (2) est effectuée par une simple pression à froid ou grâce à un solvant à basse température.

8. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipide furanique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape de concentration de l'étape (3)a. ou (3)b. est une cristallisation à froid ou une distillation moléculaire.

9. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat selon la revendication 8, caractérisé en ce que la l'étape de concentration est une distillation moléculaire qui est réalisée à une température comprise entre 180 et 260°C en maintenant une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mmHg.

10. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la distillation moléculaire est mise en œuvre dans un dispositif choisi parmi les distillateurs moléculaires de type centrifuge et les dispositifs moléculaires de type à film raclé.

11. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape (4) de saponification de l'huile ou de l'extrait huileux est mise en œuvre en présence de potasse ou de soude en milieu alcoolique suivie d'une ou plusieurs

extraction(s).

12. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'extraction a lieu par extraction liquide-liquide avec un solvant organique choisi dans le groupe des alcanes, des alcanes halogénés, des solvants aromatiques et des éthers.
- 10 13. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon la revendication 10, caractérisé en ce que le solvant organique pour l'extraction est le 1,2-dichloroéthane.
- 15 14. Procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques selon l'un quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il est suivi d'une étape de désodorisation.

Cadre n° VIII.ii) DÉCLARATION : DROIT DE DEMANDER ET D'OBTENIR UN BREVET

La déclaration doit être conforme au libellé standard suivant prévu à l'instruction 212; voir les notes relatives aux cadres n° VIII, VIII.i) à v) (généralités) et les notes spécifiques au cadre n° VIII.ii). Si ce cadre n'est pas utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet (règles 4.17.ii) et 51 bis.1.a)ii)), dans le cas où la déclaration selon la règle 4.17.iv) n'est pas appropriée :

concernant la présente demande Internationale,

LABORATOIRES EXPANSCIENCE a le droit de demander et d'obtenir un brevet en vertu:

d'une cession de :

PICCIRILLI Antoine : 39 Avenue des Etats-Unis, 78000 VERSAILLES, FRANCE

LEGRAND Jacques : Les Ferrettes, 61290 NEUILLY SUR EURE, FRANCE

aux LABORATOIRES EXPANSCIENCE, datée du 30 Octobre 2002.

La présente déclaration est faite aux fins de toutes les désignations sauf la désignation des Etats-Unis d'Amérique.

☐ Cette déclaration continue sur la feuille suivante, "Suite du cadre n° VIII.ii)".

Cadre n° VIII.iii) DÉCLARATION : DROIT DE REVENDIQUER LA PRIORITÉ

La déclaration doit être conforme au libellé standard suivant prévu à l'instruction 213; voir les notes relatives aux cadres n° VIII, VIII.i) à v) (généralités) et les notes spécifiques au cadre n° VIII.iii). Si ce cadre n'est pas utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure indiquée ci-dessous si le déposant n'est pas celui qui a déposé la demande antérieure ou si son nom a changé depuis le dépôt de la demande antérieure (règles 4.17.iii) et 51 bis.1.a)iii) :

En relation avec la présente demande internationale,

Les LABORATOIRES EXPANSCIENCE sont autorisé à revendiquer la priorité US 10/206,792 du 29 juillet 2002 en vertu de ce qui suit :

une cession de Antoine PICCIRILLI et Jacques LEGRAND aux LABORATOIRES EXPANSCIENCE en date du 30 octobre 2002.

Cette déclaration est faite aux fins de toutes les désignations.

☐ Cette déclaration continue sur la feuille suivante, "Suite du cadre n° VIII.iii)".

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/012496 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A23L 1/30,
C07D 307/36, C11B 7/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002379

(22) Date de dépôt international : 28 juillet 2003 (28.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
PCT/FR02/02715 29 juillet 2002 (29.07.2002) FR
10/206,792 29 juillet 2002 (29.07.2002) US

(71) Déposant : LABORATOIRES EXPANSCIENCE
[FR/FR]; 10, avenue de l'Arche, F-92400 Courbevoie
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PICCIR-
ILLI, Antoine [FR/FR]; 39, avenue des Etats-Unis,
F-78000 Versailles (FR). LEGRAND, Jacques [FR/FR];
Les Ferrettes, F-61290 Neuilly sur Eure (FR).

(74) Mandataires : MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet
Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet
ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour toutes les désignations

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
Internationale: 8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AVOCADO UNSAPONIFIABLE RICH IN FURAN LIPIDS

(54) Titre : PROCEDE D'OBTENTION D'UN INSAPONIFIABLE D'AVOCAT RICHE EN LIPIDES FURANQUES

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an avocado unsaponifiable rich in furan lipids. The inventive method successively consists in (1) a controlled dewatering of fresh avocados or pre-transformed avocados, (2) extracting dehydrated fruits oil, (3) heat treating the thus extracted oil and in concentrating it in the unsaponifiable fraction thereof, or alternatively, said two operations can be carried out in said order or in reverse. The stage (4) consists in saponifying and extracting the unsaponifiable.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un insaponifiable d'avocat riche en lipides furaniques qui comprend les étapes successives (1) de déshydratation contrôlée des avocats frais ou ayant subi des transformations préalables, (2) d'extraction de l'huile de fruits déshydratés, (3) d'un traitement thermique de l'huile extraite et d'une étape de concentration de l'huile en sa fraction insaponifiable ou alternativement, ces deux opérations pouvant être effectuées successivement dans cet ordre ou dans l'ordre inverse et enfin (4) une étape de saponification et d'extraction de l'insaponifiable.

WO 2004/012496 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 03/02379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23L1/30 C07D307/36 C11B7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23L C07D C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 678 614 A (PHARMASCIENCE LAB) 8 January 1993 (1993-01-08) page 3, line 4 - line 32 ---	1-14
A	FR 2 678 632 A (PHARMASCIENCE LAB) 8 January 1993 (1993-01-08) cited in the application the whole document ---	1-14
A	FR 2 798 667 A (PHARMASCIENCE LAB) 23 March 2001 (2001-03-23) abstract page 10, line 1 -page 13, last paragraph --- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2004

Date of mailing of the international search report

03/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02379

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>FARINES M ET AL: "Influence of Avocado Oil Processing on the Nature of Some Unsaponifiable Constituents" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. CHAMPAIGN, US, vol. 72, no. 4, 1995, pages 473-476, XP002144061 ISSN: 0003-021X cited in the application the whole document</p> <p>----</p>	1-14
A	<p>RANCUREL A: "L'avocat: Son huile et son insaponifiable. Utilisation cosmétique" PARFUMS, COSMETIQUES, AROMES, SOCIETE D'EXPANSION TECHNIQUE ET ECONOMIQUE S.A. PARIS, FR, vol. 61, 1985, pages 91-95, XP002144060 ISSN: 0337-3029 the whole document</p> <p>----</p>	1
A	<p>FR 2 653 974 A (EXPANCHIMIE SARL) 10 May 1991 (1991-05-10) abstract</p> <p>----</p>	1
A	<p>US 4 560 568 A (CURIEL MAURICE) 24 December 1985 (1985-12-24) abstract</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 03/02379

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2678614	A	08-01-1993	FR 2678614 A1	08-01-1993
FR 2678632	A	08-01-1993	FR 2678632 A1	08-01-1993
			US 5498411 A	12-03-1996
			US 5262163 A	16-11-1993
FR 2798667	A	23-03-2001	FR 2798667 A1	23-03-2001
			AU 7528500 A	24-04-2001
			EP 1213975 A2	19-06-2002
			WO 0121605 A2	29-03-2001
			JP 2003509506 T	11-03-2003
			US 6582688 B1	24-06-2003
			ZA 200202200 A	04-10-2002
FR 2653974	A	10-05-1991	FR 2653974 A1	10-05-1991
US 4560568	A	24-12-1985	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PC 03/02379

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A23L1/30 C07D307/36 C11B7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A23L C07D C11B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 678 614 A (PHARMASCIENCE LAB) 8 janvier 1993 (1993-01-08) page 3, ligne 4 - ligne 32 ----	1-14
A	FR 2 678 632 A (PHARMASCIENCE LAB) 8 janvier 1993 (1993-01-08) cité dans la demande le document en entier ----	1-14
A	FR 2 798 667 A (PHARMASCIENCE LAB) 23 mars 2001 (2001-03-23) abrégé page 10, ligne 1 - page 13, dernier alinéa ----- -/--	1-14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dauksch, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/93/02379

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>FARINES M ET AL: "Influence of Avocado Oil Processing on the Nature of Some Unsaponifiable Constituents" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. CHAMPAIGN, US, vol. 72, no. 4, 1995, pages 473-476, XP002144061 ISSN: 0003-021X cité dans la demande le document en entier</p> <p>---</p>	1-14
A	<p>RANCUREL A: "L'avocat: Son huile et son insaponifiable. Utilisation cosmétique" PARFUMS, COSMETIQUES, AROMES, SOCIETE D'EXPANSION TECHNIQUE ET ECONOMIQUE S.A. PARIS, FR, vol. 61, 1985, pages 91-95, XP002144060 ISSN: 0337-3029 le document en entier</p> <p>---</p>	1
A	<p>FR 2 653 974 A (EXPANCHIMIE SARL) 10 mai 1991 (1991-05-10) abrégé</p> <p>---</p>	1
A	<p>US 4 560 568 A (CURIEL MAURICE) 24 décembre 1985 (1985-12-24) abrégé</p> <p>-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande Internationale No

PC 03/02379

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2678614	A	08-01-1993	FR 2678614 A1	08-01-1993
FR 2678632	A	08-01-1993	FR 2678632 A1	08-01-1993
			US 5498411 A	12-03-1996
			US 5262163 A	16-11-1993
FR 2798667	A	23-03-2001	FR 2798667 A1	23-03-2001
			AU 7528500 A	24-04-2001
			EP 1213975 A2	19-06-2002
			WO 0121605 A2	29-03-2001
			JP 2003509506 T	11-03-2003
			US 6582688 B1	24-06-2003
			ZA 200202200 A	04-10-2002
FR 2653974	A	10-05-1991	FR 2653974 A1	10-05-1991
US 4560568	A	24-12-1985	AUCUN	